

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/069702 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/58, 4/02 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01590
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 14 日 (14.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-38974 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002) JP
特願2002-107786 2002 年 4 月 10 日 (10.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 数原 学 (SUHARA, Manabu) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 斎藤 尚 (SAITO, Naoshi) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 務 (KATO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 湯川 めぐみ (YUKAWA, Megumi) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区 神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PARTICULATE POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用の粒子状正極活物質

(57) Abstract: A particulate positive electrode active material for a lithium secondary cell which has a chemical composition represented by the general formula: $\text{Li}_p\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{F}_z$, where M is at least one element selected from the ones of Groups 2 to 8, 13 and 14 of the Periodic table, $0.9 \leq p \leq 1.1$, $0.980 \leq x \leq 0.9999$, $0.0001 \leq y \leq 0.02$, $1.9 \leq z \leq 2.1$, $0.9 \leq x+y \leq 1$, and $0.0001 \leq a \leq 0.02$, and the atomic ratio of a fluorine atom to a cobalt atom (a/x) is 0.0001 to 0.02, wherein a fluorine atom and the element M are biasedly distributed and are mainly present in the surface portion of a particle, and which exhibits, in a powder X-ray diffractometry using a $\text{CuK}\alpha$ ray, a half width of a diffraction angle in a (110) plane of 0.06 to 0.13° and a half width of a diffraction angle in a (003) plane of 0.05 to 0.12°. The particulate positive electrode active material for a lithium secondary cell offers excellent and satisfactory balance of high durability in charge-discharge cycle, high safety, high temperature storage characteristics, high average voltage for discharge, discharge characteristics for large current discharge, high weight capacity density, high volume capacity density and the like.

[続葉有]

WO 03/069702 A1



(57) 要約:

高充放電サイクル耐久性、高安全性、高温保存特性、高放電平均電圧、大電流放電特性、高重量容量密度及び高体積容量密度などをバランス良く満足させるリチウム二次電池用の粒子状正極活物質を提供する。一般式、 $\text{Li}_p\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ (但し、Mは、周期表の2～8族、13族及び14族から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.980 \leq x \leq 0.9999$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.02$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.1$ 、 $0.9 \leq x+y \leq 1.0$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウム二次電池用の粒子状正極活物質であって、粒子表面にフッ素原子及び元素Mが偏在しており、フッ素原子とコバルト原子の原子比 (a/x) が $0.0001 \sim 0.02$ であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折の、(110) 面における回折角の半値幅が $0.06 \sim 0.13^\circ$ であり、(003) 面における回折角の半値幅が $0.05 \sim 0.12^\circ$ である。

明 細 書

リチウム二次電池用の粒子状正極活物質

技術分野

本発明は、高充放電サイクル耐久性、高安全性、高温保存特性、高放電平均電圧、大電流放電特性、高重量容量密度及び高体積容量密度などの特性をいずれも良好に満足させるリチウム二次電池用の粒子状正極活物質に関する。

背景技術

近年、種々の電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する需要が増大し、以前にも増して特性の優れた非水電解液二次電池用の開発が望まれている。

一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活物質は、主活物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンを始めとする遷移金属を固溶させた複合酸化物からなる。使用される遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧、安全性などの電極特性が異なる。

例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のようにコバルトやニッケルを固溶させたR-3m菱面体岩塩層状複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ140～160mAh/g及び180～200mAh/gと比較的高い容量密度を達成できるとともに2.5～4.3Vといった高い電圧域で良好な可逆性を示す。しかしながら、電池を加温した際に、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反応により電池が発熱し易い問題がある。

特公平7-32017号公報には、 LiCoO_2 の複合酸化物におけるCoの一部をTi、Nb又はTaにより置換し、サイクル放電特性を改良した、リチウム二次電池用正極活物質が開示される。同様に、特許第2855877号公報は、 LiCoO_2 の複合酸化物におけるCoの一部をZrにより置換し、サイクル放電特性を改良した、リチウム二次電池用正極活物質を開示する。しかし、これらの二次電池用正極活物質は確かにサイクル放電特性が改良されるが、一方では安全性が低下してしまい、また、容量も低下するので満足できるものではない。

また、特許第3141858号公報には、 $Li_aM_bO_cX_d$ （式中、Mは、Cr、Mn、Fe及びCoの少なくとも1種以上であり、Xは、フッ素などのハロゲンである。）からなる複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質が開示される。これらの複合酸化物の正極では、温度が50℃以上でもサイクル特性や保存安定性が良好な特性が得られるとされている。しかし、かかる正極活物質からなる正極は、サイクル耐久性が向上したり、保存安全性が向上するものの、一方では、初期容量密度や放電平均電圧が低下したり、また、大電流放電特性が不満足であり、なお改善が望まれている。

かくして、従来のリチウム二次電池用の正極活物質においては、高安全性、高充放電サイクル耐久性、高温保存特性、高放電平均電圧、大電流放電特性、高重量容量密度及び高体積容量密度などの特性をバランス良く満足する正極活物質は得られていない。

本発明の目的は、高安全性、高充放電サイクル耐久性、高温保存特性、高放電平均電圧、大電流放電特性、高重量容量密度及び高体積容量密度などの特性をいずれも良好にバランス良く満足させるリチウム二次電池用の粒子状正極活物質を提供することにある。

発明の開示

上記目的を達成するため、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、リチウム二次電池用コバルト酸リチウムを主体とする粒子状正極活物質に対して、特定量の特定の金属元素と特定量のフッ素を同時に添加した場合、得られるリチウム二次電池の高充放電サイクル耐久性、高安全性、高温保存特性、高放電平均電圧、大電流放電特性、高重量容量密度及び高体積容量密度などの特性が、それぞれを別個に添加した場合に比較して相乗的に高められ、かつバランスよく達成されることが見出された。

上記した一部の公知例には、粒子状正極活物質にフッ素を添加して正極の充放電サイクル特性を向上させることが開示されている。しかし、この場合には、充放電サイクル特性が向上する一方で、重量当たりの放電容量が顕著に低下してしまい、実用的ではない。本発明ではこのような放電容量の実質的な低下を伴わずにサイクル耐久性向上その他の特性が向上する。

本発明において、何故に上記の優れた特性がバランス良く得られるかのメカニズムは必ずしも明らかではないが、コバルト酸リチウム粒子の表面に上記特定の金属元素

が存在するために、該金属の酸化物等の被膜が正極粒子の表面を被覆するために、フッ素がより正極粒子の表面に偏在し、フッ素原子による正極のコバルト酸リチウム格子の酸素原子との置換が起こりにくいためと推察される。一方、上記公知例では、添加されたフッ素の一部がコバルト酸リチウムの格子の酸素原子を置換するために充放電に関与できるコバルト原子の量が少なくなり、その結果、放電容量が顕著に低下してしまうことが一因と考えられる。

かくして、本発明のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質は、下記の要旨を有する。

(1) 一般式、 $\text{Li}_p\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ (但し、Mは、周期表の2族～8族、13族及び14族から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.980 \leq x \leq 0.9999$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.02$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.1$ 、 $0.9 \leq x+y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウム二次電池用の粒子状正極活物質であって、粒子表面にフッ素原子及び元素M原子が偏在しており、フッ素原子とコバルト原子の原子比 (a/x) が $0.0001 \sim 0.02$ であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折の、(110)面における回折角の半値幅が $0.06 \sim 0.13^\circ$ であり、(003)面における回折角の半値幅が $0.05 \sim 0.12^\circ$ であることを特徴とするリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。

(2) 粒子表面に、X線回折法により検出可能な結晶性の金属フッ化物が存在しない (1) に記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。

(3) フッ素原子が、粒子表面から 100 nm 以内に偏在し、かつ元素M原子が粒子表面から 100 nm 以内に偏在する (1) 又は (2) に記載のリチウム二次電池用の粒子状の正極活物質。

(4) フッ素原子の少なくとも一部が粒子内部の酸素原子で置換した固溶体であり、また、元素M原子の少なくとも一部が粒子内部のコバルト原子を置換した固溶体である (1)、(2) 又は (3) に記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。

(5) 元素Mが、Zr、Ti、V、Nb、Ge、Sn、Al、In、Y、Mo、W、Ga、Mg、Cr、Mn及びFeから選ばれた少なくとも1種である (1) ～ (4) のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。

(6) 元素Mが2価、3価又は4価である場合、元素Mのイオン半径が $0.3 \sim 0.9$ オングストロームである (1) ～ (5) のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。

(7) 元素M含有酸化物、元素M含有水酸化物及び元素M含有オキシ水酸化物から選ばれ得る少なくとも1種と、フッ化リチウムと、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト又は酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、600～1050℃で酸素含有雰囲気下で1～48時間焼成することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質の製造方法。

(8) 元素M含有フッ化物と、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト又は酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、600～1050℃で酸素含有雰囲気下で1～48時間焼成することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質の製造方法。

(9) 元素M含有酸化物、元素M含有水酸化物元素、M含有オキシ水酸化物及び元素M含有フッ化物から選ばれ得る少なくとも1種と、フッ化リチウム(上記で元素M含有フッ化物を使用する場合を除く)と、一次粒子が多数凝集してなる、水酸化コバルト及び/又はオキシ水酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、600～1050℃で酸素含有雰囲気下で1～48時間焼成することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質の製造方法。

以下に、本発明について更に詳しく説明をする。

発明を実施するための形態

本発明のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質は、上記のように、一般式、 $Li_pCo_xM_yO_zF_a$ を有する。かかる一般式における、M、p、x、y、z及びaは上記に定義される。なかでも、p、x、y、z及びaは下記が好ましい。 $0.97 \leq p \leq 1.03$ 、 $0.990 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.01$ 、 $1.95 \leq z \leq 2.05$ 、 $0.95 \leq x+y \leq 1$ 、 $0.0002 \leq a \leq 0.01$ 。aは、特に好ましくは電池性能発現の見地より0.0005～0.008である。

また、元素Mとしては、周期表の2～8族、13族及び14族少なくとも1種の元素である。周期表2族元素としては、Be、Mg、Ca、Sr、Baが例示される。周期表3族元素としては、Sc、Y、ランタノイド元素、アクチノイド元素が例示される。周期表4族元素としては、Ti、Zr、Hfが例示される。周期表5族元素としてはV、Nb、Taが例示される。周期表6族元素としてはCr、Mo、Wが例示される。周期表7族元素としてはMn、Tc、Reが例示される。周期表8族元素としてはFe、Ru、Osが例示される。周期表13族元素としては、B、Al、Ga、

In、Tlが例示される。周期表14族元素としてはSi、Ge、Sn、Pbが例示される。

なかでも、元素Mとしては、2価、3価又は4価をとる場合のイオン半径が0.3～0.9オングストローム、特に0.4～0.8オングストロームである元素が好ましい。元素Mのイオン半径については、津田惟雄等著、物性科学選書「電気伝導性酸化物」（1993年、株式会社裳華房発行）、25頁、2-1周期表に開示されている。かかる元素の場合には、上記した電池特性の向上効果が十分に発揮される。これは、かかる性質を有する元素は、コバルト酸リチウムの結晶表面のコバルト原子が安定した置換ができるためと思われる。このような元素Mのなかでも、Mg、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Al、Ga、In、Ge及びSnから選ばれた少なくとも1種である場合が特に好適である。すなわち、元素MがZr、Ti、V、Nb、Ge及びSnから選ばれた少なくとも1種である場合には、安全性が比較的高く、充放電サイクル耐久性に優れ、かつ特に大電流での放電特性及び放電電圧が高い特徴を有する。なかでも、Zrは、上記の特性に加えて、重量容量密度（mAh/g）と体積容量密度（正極粉末密度と比例関係にある）がいずれも高くできるので特に好ましい。また、元素MがAl、In、Y、Mo、W、Ga、Mg、Cr、Mn及びFeから選ばれた少なくとも1種である場合には、充放電サイクル耐久性が良好で、特に初期重量容量の低下が少なく、かつ特に安全性が高い特徴を有する。なかでも、Mg、Alは、著しく高い充放電サイクル耐久性を有しつつ安全性が高く、かつ体積容量密度も高い特徴を有するので特に好ましい。また、本発明による正極活物質は、二次電池の高温保存後の容量発現率が高い特徴をも有する。なお、本発明の正極活物質には、その特性に支障とならない範囲で他の元素が含まれていてもよい。

本発明のリチウム二次電池用の正極活物質は、好ましくは球形をした粒子状であり、その平均粒径が、好ましくは2～15 μm 、特に3～9 μm を有することが好ましい。平均粒径が2 μm より小さい場合には緻密な電極層を形成するのが困難となり、逆に15 μm を超えた場合には平滑な電極層表面を形成するのが困難となるので好ましくない。

本発明の粒子状正極活物質は、その粒子表面にフッ素原子及び元素M原子が実質上偏在していることが必要である。換言すれば、粒子の内部には、フッ素原子及び元素Mが実質的に存在していないことが必要である。このような場合、正極活物質は、そ

の表面にフッ素原子及び元素Mが局在するので、微量の添加により効果を発現させることができる。内部に存在するときは本発明の効果が得られない。本発明の効果、すなわち、高安全性、高サイクル耐久性、大電流放電特性、高温貯蔵安定性等を発現させるために内部にフッ素原子、元素Mを添加する場合は多量の添加を要する。多量に添加すると、むしろ初期容量の低下、大電流放電特性の低下、及び高温貯蔵安定性の低下などを招くことになる。なかでも、フッ素原子は、粒子表面から好ましくは100 nm以内、特に好ましくは30 nm以内に偏在することが好適である。また、元素M原子は、粒子表面から好ましくは100 nm以内、特に好ましくは30 nm以内に偏在することが好適である。上記正極活物質の粒子表面に偏在するフッ素原子の一部は、粒子内部の酸素原子で置換した固溶体であり、また、元素M原子の一部は、粒子内部のコバルト原子を置換した固溶体であるのが好ましい。かかる場合、正極活物質の粒子表面のコバルト及び酸素原子が露出しないので添加元素の効果がより発現されるので好ましい。その結果、安全性、充放電サイクル耐久性、高電流放電特性、高温貯蔵特性などが効果的に改良される。

なお、本発明の粒子状正極活物質は、その粒子表面に、X線回折法により検出可能な結晶性の金属フッ化物が存在しないことが特性上好ましいことが判明した。かかる結晶性の金属フッ化物が存在した場合には、初期容量が低下するので好ましくない。

本発明の粒子状正極活物質に含有されるフッ素原子とコバルト原子の原子比 (a/x) は、正極活物質の初期容量、安全性、充放電サイクル耐久性、高電流放電特性、高温貯蔵特性に影響を与えるので重要であり、その範囲は、0.0001~0.02が必要であることが判明した。かかる原子比が、0.0001より小さい場合には、安全性改良効果や充放電サイクル耐久性改良効果が少なくなるので好ましくない。一方、0.02を超えると初期容量の低下が顕著になるので好ましくない。なかでも、フッ素原子とコバルト原子の原子比は0.0002~0.01が好ましく、特に0.0005~0.008が好適である。

更に、本発明の粒子状正極活物質は、Cu K α 線を使用した粉末X線回折の、(110)面における回折角の半値幅が、0.06~0.13°であり、かつ(003)面における回折角の半値幅が0.05~0.12°であることが必要である。かかる場合に、初期体積容量密度、初期重量容量密度、初期充放電効率及びサイクル耐久性の点で優れた特性が得られることが判明した。一方、上記(110)面における半値幅が0.06より小さい場合には、大電流放電特性が低下する。逆に0.12を超え

るとサイクル耐久性が低下する。なかでも、(1 1 0) 面における半値幅は、 $0.07 \sim 0.12^\circ$ が好適である。また、上記(0 0 3) 面における半値幅が 0.05 より小さい場合には、大電流放電特性が低下する。逆に 0.12 を超えるとサイクル耐久性が低下する。なかでも、(0 0 3) 面における半値幅は、 $0.06 \sim 0.11^\circ$ が好適である。

更に、本発明の上記粒子状正極活物質はプレス密度として、 $2.7 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ を有することが好ましい。プレス密度が 2.7 g/cm^3 よりも小さいときは、粒子状正極活物質を用いて正極シートを形成したときの正極の初期体積容量密度が低くなり、逆に 3.3 g/cm^3 よりも大きいときは、正極の初期重量容量密度が低下したり、ハイレート放電特性が低下するので好ましくない。なかでも、粒子状正極活物質のプレス密度は、 $2.9 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ が好適である。本発明で、プレス密度を高くできるので、コバルト原料として、一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成する大略球状のオキシ水酸化コバルトを使用するのが好ましい。ここで、プレス密度とは、粉体を 0.32 t/cm^2 の圧力でプレスしたときの体積と粉体重量から求めた数値を意味する。

また、本発明の粒子状正極活物質の比表面積は $0.2 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、初期単位重量当りの放電容量が低下し、逆に $1 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合にも、初期単位体積当りの放電容量が低下し、本発明の目的の優れた正極活物質は得られない。比表面積はなかでも、 $0.3 \sim 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ が好適である。

本発明の粒子状正極活物質の製造法は必ずしも制限されず、既知の方法により製造することができる。例えば、コバルト原料としては、水酸化コバルト、四三酸化コバルト、オキシ水酸化コバルトが用いられる。なかでも高い電池性能を発揮させられるのでオキシ水酸化コバルト又は水酸化コバルトが好ましい。特に、1次粒子が多数凝集して2次粒子を形成した、オキシ水酸化コバルト及び／又は水酸化コバルトが好ましい。これらの原料としては、例えば、1次粒子径が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、1次粒子が $30 \sim 200$ 個凝集して2次粒子を形成したものが挙げられる。かかる原料を用いると正極粉末のプレス密度を高くできる結果、体積容量密度を高くできるので好適である。元素Mの原料としては、酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、有機酸塩、オキシ水酸化物、フッ化物、なかでも高い電池性能を発揮させやすいので水酸化物、オキシ水酸化物、フッ化物が好ましい。リチウム原料としては、炭酸リチウム、水酸化

リチウムが好ましい。また、フッ素原料としては、フッ化リチウム、フッ化アルミニウム、又はフッ化マグネシウムが好ましい。これらの各原料物質の混合物、好ましくは、元素M含有酸化物、元素M含有水酸化物及び元素M含有オキシ水酸化物から選ばれる少なくとも1種と、フッ化リチウムと、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト又は酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、酸素含有雰囲気下に600～1050℃、好ましくは850～1000℃で、好ましくは1～48時間、特には4～20時間焼成し、複合酸化物に転化せしめることにより製造される。また、元素M含有化合物とフッ化リチウムの替わりに、元素M含有フッ化物を用いると良好な電池性能が得られる。

酸素含有雰囲気としては、酸素濃度を好ましくは10容量%以上、特に40容量%以上含む含酸素雰囲気の使用が好ましい。かかる複合酸化物は、上記各原料の種類、混合組成、及び焼成条件を変えることにより、上記した本発明を満足させることができる。また、本発明では、上記焼成にあたっては予備焼成することができる。予備焼成は、酸化雰囲気にて、好ましくは450～550℃で、好ましくは1～20時間で行うのが好適である。

また、上記本発明の正極活物質の製造は、必ずしも上記の方法に限定されず、例えば、金属フッ化物、酸化物、及び／又は水酸化物を原料として正極活物質を合成し、更にフッ素ガス、 NF_3 、 HF などのフッ素化剤で表面処理することによって製造することもできる。

上記本発明の粒子状の正極活物質からリチウム二次電池用の正極を得る方法は、常法に従って実施できる。例えば、本発明の正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と、結合材とを混合することにより正極合剤が形成する。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。上記の正極合剤を、N-メチルピロリドンなどの分散媒に分散させたスラリーをアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥及びプレス圧延せしめて正極活物質層を正極集電体上に形成する。

本発明の正極活物質を正極に使用するリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネ

ート（DEC）、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

上記炭酸エステルは単独でも2種以上を混合して使用してもよい。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社カイナー）、フッ化ビニリデンーパーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

電解質溶液の溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液又はポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒又は溶媒含有ポリマーに0.2～2.0 mol/Lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5 mol/Lが選定される。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

本発明の正極活物質を正極に使用するリチウム電池の負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料である。負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

本発明における正極活物質を使用するリチウム二次電池の形状には、特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

次に、本発明を具体的な実施例1～24及び比較例1～8について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、以下の実施例及び比較例では、正極活

物質粉末について、比表面積は窒素吸着法により、平均粒径はレーザー散乱式粒度分布計で求めた。

[実施例 1]

四三酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末と、酸化ジルコニウム粉末と、フッ化リチウム粉末を所定量混合した。これら 4 種の粉末を乾式混合した後、大気中、960℃にて 12 時間焼成した。焼成後の粉末を湿式溶解し、ICP、フッ素イオン電極及び原子吸光分析により、コバルト、ジルコニウム、フッ素及びリチウムの含量を測定した結果、粉末の組成は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9929}\text{F}_{0.0071}$ であり、F/Co 原子比は 0.007 であった。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、理学電機製 RINT 2100 型 X 線回折装置を用いて X 線回折スペクトルを得た。なお、測定条件は、電圧 40 KV、電流 40 mA、サンプリング幅 0.004°、スキャン速度 0.5°/min、かつ受光スリット 0.15 mm であった。CuK α 線を使用したこの粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.090° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の (003) 面の回折ピーク半値幅は 0.082° であった。

また、該粉末の X 線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。該粉末の比表面積は 0.31 m²/g であり、平均粒径 D₅₀ は 13.8 μm であった。焼成後の粉末の表面を XPS 分析した結果、Zr に由来する 3p の強いシグナルと、フッ素に由来する F 1s の強いシグナルが検出された。この粉末のプレス密度は 2.88 g/cm³ であった。

また、水洗した試料について、XPS 表面分析を行った結果、Zr に由来する 3p のシグナルは検出されたが、フッ素に由来する F 1s のシグナルはわずかに検出され、水洗により表面の大部分のフッ素原子が除去されていることが判った。

また、この水洗後の試料について、10 分間、及び 20 分間の条件において、スパッタリングした後、XPS 分析をしたところ、フッ素に由来する F 1s のシグナルは検出されなかった。このスパッタリングはそれぞれ約 30 nm 及び約 60 nm の深さの表面エッチングに相当する。また、水洗前の粒子について、10 分間のスパッタリング後において、XPS による Zr のシグナルは、スパッタリング前のシグナルの 12% まで減衰し、Zr が粒子表面に偏在していることがわかった。

このようにして得た $\text{LiCo}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9929}\text{F}_{0.0071}$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを 80/16/4 の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ 150 μm の正極板を作製した。

そして、厚さ 20 μm のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ 25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ 500 μm の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔 20 μm を使用し、電解液には 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1) を用いてステンレス製簡易密閉セルをアルゴングローブボックス内で 2 個組立てた。

この 2 個の電池について、まず、25℃にて正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流で 4.3 V まで充電し、正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流で 2.5 V まで放電して初期放電容量を求めた。一方の電池については、更に充放電サイクル試験を 30 回行なった。また、他方の電池は上記電解液として $\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1) 溶液を用いた残りの電池については、それぞれ 4.3 V で 10 時間充電し、アルゴングローブボックス内で解体し、充電後の正極体シートを取り出し、その正極体シートを洗滌後、径 3 mm に打ち抜き、 EC とともにアルミカプセルに密閉し、走査型差動熱量計にて 5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、4.3 V 充電品の発熱開始温度は 175℃であった。また、25℃、2.5~4.3 V、放電レート 0.25 C における初期放電容量は 158.2 mAh/g であり、放電レート 1.5 C における平均放電電圧は 3.872 V であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.6% であった。

[実施例 2]

酸化ジルコニウムを使用する代わりに酸化チタン粉末を使用した他は、実施例 1 と同様な方法で、正極活物質粉末を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池の性能試験を行った。その結果、粉末の組成は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_{1.9926}\text{F}_{0.0074}$ であり、F/Co 原子比は 0.007 であった。

この粉末の X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.116° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の (003) 面の回折ピーク半値幅は 0.100° であった。また、該粉末の X 線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は 12.2 μm であった。該粉末の表面を XPS 分析した結果、チタンに由来する $\text{Ti } 2p$ の強いシグ

ナルと、フッ素に由来するF 1 sの強いシグナルが検出された。この正極活物質粉末のプレス密度は 2.79 g/cm^3 であった。

また、水洗した試料について、XPS表面分析を行った結果、チタンに由来するTi 2 pのシグナルは検出されたが、フッ素に由来するF 1 sのシグナルはわずかに検出され、水洗により表面の大部分のフッ素原子が除去されていることが判った。

また、この水洗後の試料について、10分間、及び20分間の条件において、スパッタリングした後、XPS分析をしたところ、フッ素に由来するF 1 sのシグナルは検出されなかった。このスパッタリングはそれぞれ約30 nm及び約60 nmの深さの表面エッチングに相当する。また、水洗前の粒子について、10分間のスパッタリング後において、XPSによるチタンのシグナルは、スパッタリング前のシグナルの13%まで減衰し、チタンが粒子表面に偏在していることがわかった。

このようにして得た $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_{1.9926}\text{F}_{0.0074}$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを80/16/4の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ150 μm の正極板を作製した。

上記正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は175℃であった。また、25℃、2.5~4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は156.2 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.890 Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.3%であった。

[実施例3]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化ニオブを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質粉末を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、この粉末の組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_{1.9928}\text{F}_{0.0072}$ であり、F/Co原子比は0.0072であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.085° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.064° であった。この粉末のプレス密度は、 2.85 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.34 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $14.4 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びニオブは表面に偏在していた。

上記正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は17.9℃であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は156.6 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.876 Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.4%であった。

[実施例4]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化アルミニウムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_{1.9927}\text{F}_{0.0073}$ であり、F/Co原子比は0.0073であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.075° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.064° であった。この粉末のプレス密度は、 2.89 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.27 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $14.3 \mu\text{m}$ であった。該粉末の表面をXPS分析した結果、Alに由来する2sの強いシグナルと、フッ素に由来するF1sの強いシグナルが検出された。

また、この水洗後の試料について、10分間、及び20分間の条件において、スパッタリングした後、XPS分析をしたところ、フッ素に由来するF1sのシグナルは検出されなかった。このスパッタリングはそれぞれ約30 nm及び約60 nmの深さの表面エッチングに相当する。また、水洗前の粒子について、10分間のスパッタリング後において、XPSによるAlのシグナルは、スパッタリング前のシグナルの15%まで減衰し、Alが粒子表面に偏在していることがわかった。また、フッ素及びアルミニウムは表面に偏在していた。

上記正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は17.5℃であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は158.3 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.866 Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.3%であった。4.3 V充電セルの30日間60℃保存試験後のセルの容量発現率は93%であった。

[実施例5]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化イットリウムを用いた他は、実施例 1 と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Y}_{0.005}\text{O}_{1.9930}\text{F}_{0.0070}$ であり、 F/Co 原子比は 0.0070 であった。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.085° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の (003) 面の回折ピーク半値幅は 0.092° であった。この粉末のプレス密度は、 2.85 g/cm^3 であった。

また、該粉末の X 線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.28 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $15.1 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びイットリウムは表面に偏在していた。

上記正極活物質粉末の 4.3 V 充電品の発熱開始温度は 185°C であった。 25°C 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ 、放電レート 0.25 C における初期放電容量は 160.9 mAh/g であり、放電レート 1.5 C における平均放電電圧は 3.845 V であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 99.5% であった。4.3 V 充電セルの 30 日間 60°C 保存試験後のセルの容量発現率は 91% であった。

[実施例 6]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化タングステンを用いた他は、実施例 1 と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_{1.9927}\text{F}_{0.0073}$ であり、 F/Co 原子比は 0.0073 であった。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.084° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の (003) 面の回折ピーク半値幅は 0.076° であった。この粉末のプレス密度は、 2.87 g/cm^3 であった。

また、該粉末の X 線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.46 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $12.2 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びタングステンは表面に偏在していた。

上記正極活物質粉末の 4.3 V 充電品の発熱開始温度は 174°C であった。 25°C 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ 、放電レート 0.25 C における初期放電容量は 156.3 mAh

／gであり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は3.880Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は96.7%であった。

[実施例7]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化モリブデンを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mo}_{0.005}\text{O}_{1.9926}\text{F}_{0.0074}$ であり、F／Co原子比は0.0074であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.080° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.075° であった。この粉末のプレス密度は、 2.88 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.29 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $13.3 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びモリブデンは表面に偏在していた。

上記正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 187°C であった。 25°C 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ 、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 158.0 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.871 V であった。 4.3 V 充電セルの30日間 60°C 保存試験後のセルの容量発現率は90%であった。

[実施例8]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化インジウムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{O}_{1.9926}\text{F}_{0.0074}$ であり、F／Co原子比は0.0074であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.080° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.075° であった。この粉末のプレス密度は、 2.87 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.29 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $13.3 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びインジウムは表面に偏在していた。

上記正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は17.9℃であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は158.6 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.865 Vであった。

[実施例9]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化バナジウムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{O}_{1.9929}\text{F}_{0.0071}$ であり、F/Co原子比は0.0071であった。また、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.078° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.067° であった。この粉末のプレス密度は、 2.88 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。粉末の比表面積は $0.29 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $14.0 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びバナジウムは表面に偏在していた。

上記正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は17.8℃であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は159.3 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.860 Vであった。

[比較例1]

酸化ジルコニウム及びフッ化リチウムを使用しなかった他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は LiCoO_2 であった。焼成後の粉末の比表面積は $0.30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.0 \mu\text{m}$ であった。

上記正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は16.0℃であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は160.9 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.870 Vであった。30回充放電サイクル後の容量維持率は97.2%であった。4.3 V充電セルの30日間60℃保存試験後のセルの容量発現率は86%であった。

[比較例2]

フッ化リチウムを使用しなかった他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、

組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ であった。焼成後の粉末の比表面積は $0.28\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $14.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

上記正極活物質粉末の 4.3 V 充電品の発熱開始温度は 155°C であった。 25°C 、 $2.5\sim 4.3\text{ V}$ 、放電レート 0.25 C における初期放電容量は 157.4 mAh/g であり、放電レート 1.5 C における平均放電電圧は 3.880 V であった。 30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.6% であった。 4.3 V 充電セルの 30 日間 60°C 保存試験後のセルの容量発現率は 75% であった。

[比較例 3]

フッ化リチウムの添加量を変えた他は、実施例 2 と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ であり、 F/Co 原子比は 0.05 であった。また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルが検出された。焼成後の粉末の比表面積は $0.32\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $12.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。

上記正極活物質粉末の 4.3 V 充電品の発熱開始温度は 175°C であった。 25°C 、 $2.5\sim 4.3\text{ V}$ 、放電レート 0.25 C における初期放電容量は 140.2 mAh/g であり、放電レート 1.5 C における平均放電電圧は 3.881 V であった。 30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.5% であった。

[実施例 10]

四三酸化コバルトの替わりにオキシ水酸化コバルトを用い、フッ化リチウムの添加量を変えた他は実施例 2 と同様に正極活物質を製造した。なお、オキシ水酸化コバルトは平均粒径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の一次粒子が $50\sim 120$ 個凝集して二次粒子を形成して大略球状を有していた。得られた正極活物質は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_{1.9988}\text{F}_{0.0012}$ の組成を有し、その F/Co 原子比は 0.0012 であり、プレス密度は 3.05 g/cm^3 であった。また、この正極活物質粉末は、原料コバルト源の形状を反映していた。即ち、結晶成長した一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成して大略球状を有していた。

この正極活物質は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.112° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の (003) 面の回折ピーク半値幅は 0.097° であった。また、焼成後の粉末の比表面積は $0.38\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は $12.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。該正

極活物質粉末の発熱開始温度は175℃、初期容量は160.2mAh/g、放電レート1.5Cにおける放電平均電圧は3.886V、充放電サイクル維持率は98.9%であった。

更に、実施例1と同様なXPS分析の結果、フッ素とチタンは粒子表面に偏在しており、X線回折スペクトルにおいて、結晶性の金属フッ化物は検出されなかった。

[実施例11]

酸化アルミニウムとフッ化リチウムの代わりに水酸化アルミニウムとフッ化アルミニウムを用いた他は実施例4と同様にして、 $\text{LiCo}_{0.990}\text{Al}_{0.010}\text{O}_{1.9930}\text{F}_{0.0070}$ を合成した。そのF/Co原子比は0.0070であった。

この正極活物質は、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.082° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.065° であった。この粉末のプレス密度は、 $2.89\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、比表面積は $0.30\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は $13.6\mu\text{m}$ であった。該正極活物質粉末の発熱開始温度は178℃、初期容量は157.6mAh/g、ハイレートでの放電平均電圧は3.860V、充放電サイクル維持率は99.5%、60℃貯蔵試験後の容量維持率は94%であった。

更に、実施例1と同様なXPS分析の結果、アルミニウムとフッ素は表面に偏在していた。

[実施例12]

酸化ジルコニウムを使用する代わりに、水酸化マグネシウムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.997}\text{Mg}_{0.003}\text{O}_{1.9973}\text{F}_{0.0027}$ であり、F/Co原子比は0.0027であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.080° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.087° であった。この粉末のプレス密度は、 $2.89\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.31\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.9\mu\text{m}$ であった。この粉末の表面をXPS分析した結果、Mgに由来する2sの強いシグナルと、フッ素に由来するF1sの強いシグナルが検出された。この水洗後の試料について、10分間、及び20分間の条件

において、スパッタリングした後、XPS分析をしたところ、フッ素に由来するF 1sのシグナルは検出されなかった。このスパッタリングはそれぞれ約30 nm及び約60 nmの深さの表面エッチングに相当する。また、水洗前の粒子について、10分間のスパッタリング後において、XPSによるMgのシグナルは、スパッタリング前のシグナルの14%まで減衰し、Mgが粒子表面に偏在していることがわかった。

上記正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は190℃であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は161.4 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.763 Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.9%であった。

[実施例13]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、水酸化ガリウムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{O}_{1.9981}\text{F}_{0.0019}$ であり、F/Co原子比は0.0019であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.070° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.058° であった。この粉末のプレス密度は、 2.88 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.33 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $13.7 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びガリウムは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は187℃であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は158.3 mAh/gであり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は3.838 Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.4%であった。

[実施例14]

酸化ジルコニウムとフッ化リチウムを使用する替わりに、フッ化マグネシウムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.9986}\text{Mg}_{0.0014}\text{O}_{1.9970}\text{F}_{0.0030}$ であり、F/Co原子比は0.0030であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.093° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の

回折ピーク半値幅は 0.075° であった。この粉末のプレス密度は、 2.88 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化マグネシウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.31\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $13.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。フッ素及びマグネシウムは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の 4.3 V 充電品の発熱開始温度は 195°C であった。 25°C 、 $2.5\sim 4.3\text{ V}$ 、放電レート 0.25 C における初期放電容量は 161.0 mAh/g であり、放電レート 1.5 C における平均放電電圧は 3.801 V であり、 30 回充放電サイクル後の容量維持率は 99.9% であった。

[実施例15]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、水酸化マンガンを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.997}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_{1.9945}\text{F}_{0.0055}$ であり、 F/Co 原子比は 0.0055 であった。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.075° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の (003) 面の回折ピーク半値幅は 0.070° であった。この粉末のプレス密度は、 2.86 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.37\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $12.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。フッ素及びマンガンは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の 4.3 V 充電品の発熱開始温度は 180°C であった。 25°C 、 $2.5\sim 4.3\text{ V}$ 、放電レート 0.25 C における初期放電容量は 157.2 mAh/g であり、放電レート 1.5 C における平均放電電圧は 3.879 V であり、 30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.1% であった。

[実施例16]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化クロムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{1.9958}\text{F}_{0.0042}$ であり、 F/Co 原子比は 0.0042 であった。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.085°

であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.075° であった。この粉末のプレス密度は、 2.87 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.0 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びクロムは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 175°C であった。25℃、2.5～4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 158.3 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.872 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.8%であった。

[実施例17]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、酸化スズを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{O}_{1.9945}\text{F}_{0.0055}$ であり、F/Co原子比は0.0055であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.075° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.061° であった。この粉末のプレス密度は、 2.85 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.38 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.9 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びスズは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 175°C であった。25℃、2.5～4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 159.9 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.833 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.0%であった。

[実施例18]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、水酸化ゲルマニウムを用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{1.9961}\text{F}_{0.0039}$ であり、F/Co原子比は0.0039であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.

0.76°であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は0.058°であった。この粉末のプレス密度は、 2.84 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.38 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.9 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びゲルマニウムは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は174℃であった。25℃、2.5～4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は160.1mAh/gであり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は3.831Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.2%であった。

[実施例19]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに、水酸化鉄を用いた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_{1.9957}\text{F}_{0.0043}$ であり、F/Co原子比は0.0043であった。また、CuK α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.085°であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は0.075°であった。この粉末のプレス密度は、 2.83 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.9 \mu\text{m}$ であった。フッ素及び鉄は表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は180℃であった。25℃、2.5～4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は159.9mAh/gであり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は3.831Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.3%であった。

[実施例20]

酸化ジルコニウムを使用する替わりに水酸化アルミニウムを用い、フッ化チウムと水酸化アルミニウム添加量を変えたほかは、実施例4と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。

正極活物質の組成は、 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Al}_{0.002}\text{O}_{1.9981}\text{F}_{0.0019}$ であり、F/Co原子比は0.0019であった。 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は

0.077°であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は0.065°であった。この粉末のプレス密度は、 2.87 g/cm^3 であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $13.9 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びアルミニウムは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 175°C であった。25℃、2.5～4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 160.2 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は3.851Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.1%であった。

[実施例21]

フッ化リチウムと添加量を変えたほかは、実施例2と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。この粉末のプレス密度は、 2.80 g/cm^3 であった。正極活物質の組成は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_{1.983}\text{F}_{0.017}$ であり、F/Co原子比は0.017であった。 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.102°であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は0.091°であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.7 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びクロムは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 175°C であった。25℃、2.5～4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 153.3 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は3.885Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.9%であった。

[実施例22]

酸化コバルトを使用する替わりに1次粒子が多数凝集して二次粒子を形成して大略球状のオキシ水酸化コバルトを用い、フッ化チウム添加量を変えたほかは、実施例2と同様な方法で、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。

正極活物質の組成は、 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Al}_{0.002}\text{O}_{1.9969}\text{F}_{0.0031}$ であり、F/Co原子比は0.0031であり、プレス密度は 3.03 g/cm^3 であった。また、この正極活物質粉末は、原料コバルト源のオキシ水酸化コバルト形状を反映しており、1次粒子が

多数凝集して二次粒子を形成して大略球状を有していた。 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.094° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.080° であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルは検出されなかった。焼成後の粉末の比表面積は $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $12.5 \mu\text{m}$ であった。フッ素及びアルミニウムは表面に偏在していた。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 179°C であった。 25°C 、2.5~4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 161.3 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.867 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.8%であった。

[比較例4]

フッ化リチウム添加量を変えたほかは、実施例2と同様にして、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。正極活物質の組成は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_{1.970}\text{F}_{0.030}$ であり、F/Co原子比は0.030であった。焼成後の粉末の比表面積は $0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $14.1 \mu\text{m}$ であった。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 174°C であった。 25°C 、2.5~4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 148.3 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.880 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.5%であった。

[比較例5]

フッ化リチウム添加量を変えたほかは、実施例4と同様にして、正極活物質を合成しその正極活物質粉末の組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。正極活物質の組成は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_{1.972}\text{F}_{0.028}$ であり、F/Co原子比は0.028であった。焼成後の粉末の比表面積は $0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $13.5 \mu\text{m}$ であった。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 174°C であった。 25°C 、2.5~4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 147.5 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.841 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.2%であった。

[比較例6]

フッ化リチウム使用しなかったほかは、実施例5と同様にして、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。正極活物質の組成は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Y}_{0.005}\text{O}_2$ であり、F/C o原子比は0であった。

焼成後の粉末の比表面積は $0.30\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径D50は $14.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。該正極活物質粉末の4.3V充電品の発熱開始温度は 154°C であった。 25°C 、2.5～4.3V、放電レート0.25Cにおける初期放電容量は 160.8 mAh/g であり、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.837 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は95.6%であった。

[実施例23]

四三酸化コバルトの替わりにオキシ水酸化コバルトを用い、フッ化リチウムの添加量を変えた他は実施例1と同様にして正極活物質を製造した。なお、オキシ水酸化コバルトは平均粒径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の一次粒子が50～120個凝集して二次粒子を形成して大略球状を有していた。得られた正極活物質は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9927}\text{F}_{0.0073}$ の組成を有し、そのF/C o原子比は0.0073であり、プレス密度は 3.10 g/cm^3 あった。また、この正極活物質粉末は、原料コバルト源の形状を反映していた。即ち、結晶成長した一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成して大略球状を有していた。

この正極活物質は、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta=66.5\pm1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.093° であり、 $2\theta=18.8\pm1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.085° であった。また、比表面積は $0.33\text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径は $12.9\text{ }\mu\text{m}$ 、発熱開始温度は 180°C 、初期容量は 161.7 mAh/g 、放電レート1.5Cにおける平均放電電圧は 3.874 V 、充放電サイクル維持率は99.2%であった。

更に、実施例1と同様なXPS分析の結果、フッ素とジルコニウムは粒子表面に偏在しており、X線回折スペクトルにおいて、結晶性の金属フッ化物は検出されなかった。

[比較例7]

フッ化リチウムを使用しなかった他は、実施例1と同様な方法で正極活物質を合成し、その組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ であった。

焼成後の粉末の比表面積は $0.33\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $14.1\text{ }\mu\text{m}$ であった。4.3 V充電品の発熱開始温度は 160°C であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は 158.7 mAh/g であり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は 3.871 V であった。30回充放電サイクル後の容量維持率は98.1%であった。

[比較例 8]

フッ化リチウムの添加量を変えた他は、実施例1と同様な方法で、正極活物質を合成しその組成分析、物性測定及び電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ であり、F/Co原子比は0.05であった。

また、該粉末のX線回折スペクトルにおいて、フッ化リチウムに帰属する結晶性の金属フッ化物のスペクトルが検出された。焼成後の粉末の比表面積は $0.31\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は $12.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。該正極活物質粉末の4.3 V充電品の発熱開始温度は 175°C であった。25℃、2.5～4.3 V、放電レート0.25 Cにおける初期放電容量は 138.0 mAh/g であり、放電レート1.5 Cにおける平均放電電圧は 3.870 V であった。30回充放電サイクル後の容量維持率は98.3%であった。

[実施例 24]

四三酸化コバルトの替わりに水酸化コバルトを用い、フッ化リチウムの添加量を変えた他は実施例1と同様にして正極活物質を製造した。なお、水酸化コバルトは約0.6ミクロンの1次粒子が60～200個凝集して二次粒子を形成して大略球状を有していた。得られた正極活物質は、 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9975}\text{F}_{0.0025}$ の組成を有し、そのF/Co原子比は0.0025であり、プレス密度は 3.23 g/cm^3 であった。また、この正極活物質粉末は、原料コバルト源の形状を基本的に反映していた。即ち、1次粒子が結晶成長しつつ、多数凝集して二次粒子を形成して大略球状を有していた。

この正極活物質は、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.097° であり、 $2\theta = 18.8 \pm 1^\circ$ 付近の(003)面の回折ピーク半値幅は 0.092° であった。また、焼成後の粉末の比表面積は $0.34\text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径は $13.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。該正極活物質粉末の発熱開始温度は 178°C 、初期容量は 161.5 mAh/g 、放電レート1.5 Cにおける放電平均電圧は 3.876 V 、充放電サイクル維持率は99.4%であった。

更に、実施例 1 と同様な X P S 分析の結果、フッ素とジルコニウムは粒子表面に偏在しており、X線回折スペクトルにおいて、結晶性の金属フッ化物は検出されなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、高充放電サイクル耐久性、高安全性、高温保存特性、高放電平均電圧、大電流放電特性、高重量容量密度及び高体積容量密度などをバランス良く満足させるリチウム二次電池用の粒子状正極活物質が提供される。

請求の範囲

1. 一般式、 $\text{Li}_p\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ (但し、Mは、周期表の2～8族、13族及び14族から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.980 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.02$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.1$ 、 $0.9 \leq x+y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウム二次電池用の粒子状正極活物質であって、粒子表面にフッ素原子及び元素M原子が偏在しており、フッ素原子とコバルト原子の原子比 (a/x) が $0.0001 \sim 0.02$ であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折の、(110)面における回折角の半値幅が $0.06 \sim 0.13^\circ$ であり、(003)面における回折角の半値幅が $0.05 \sim 0.12^\circ$ であることを特徴とするリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。
2. 粒子表面に、X線回折法により検出可能な結晶性の金属フッ化物が存在しない請求項1に記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。
3. フッ素原子が、粒子表面から 100 nm 以内に偏在し、かつ元素M原子が粒子表面から 100 nm 以内に偏在する請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。
4. フッ素原子の少なくとも一部が粒子内部の酸素原子で置換した固溶体であり、また、元素M原子の少なくとも一部が粒子内部のコバルト原子を置換した固溶体である請求項1、2又は3に記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。
5. 元素Mが、Zr、Nb、Ge、Sn、In、Y、Mo、W、Ga、及びMgから選ばれた少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。
6. Ti、V、Al、Cr、Mn及びFeから選ばれた少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。
7. 元素Mが、2価、3価又は4価である場合のイオン半径が $0.3 \sim 0.9$ オングストロームである請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質。
8. 元素M含有酸化物、元素M含有水酸化物及び元素M含有オキシ水酸化物から選ばれ得る少なくとも1種と、フッ化リチウムと、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト又は酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、 $600 \sim 1050^\circ\text{C}$ で酸素含有

雰囲気下で1～48時間焼成することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質の製造方法。

9. 元素M含有フッ化物と、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト又は酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、600～1050℃で酸素含有雰囲気下で1～48時間焼成することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質の製造方法。

10. 元素M含有酸化物、元素M含有水酸化物元素、M含有オキシ水酸化物及びM含有フッ化物から選ばれる少なくとも1種と、フッ化リチウム（上記で元素M含有フッ化物を使用する場合を除く）と、一次粒子が多数凝集してなる、水酸化コバルト及び／又はオキシ水酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、600～1050℃で酸素含有雰囲気下で1～48時間焼成することを特徴とする（1）～（6）のいずれかに記載のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M4/58, 4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/36-4/62, 4/02-4/04, C01G51/00-51/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, Y	JP 2002-184402 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 June, 2002 (28.06.02), Claims 1, 4; Par. Nos. [0037] to [0040]; examples (Family: none)	1-10 2
X Y	JP 2000-128539 A (Ube Industries, Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims 1, 2, 7, 11, 12; Par. No. [0028]; examples (Family: none)	1, 3-10 2
X Y	JP 08-264183 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 October, 1996 (11.10.96), Claims 1 to 5 (Family: none)	1, 3-7 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2003 (27.05.03)Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01590

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-124262 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 26 April, 2002 (26.04.02), (Family: none)	1-10
A	JP 11-317230 A (Sansei Denkan Kabushiki Kaisha), 16 November, 1999 (16.11.99), & CN 1228620 A & US 6372385 B1	1-10
A	JP 08-102332 A (Hitachi, Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), (Family: none)	1-10
A	JP 07-033443 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), (Family: none)	1-7
A	JP 08-138670 A (Toshiba Corp.), 31 May, 1996 (31.05.96), Par. Nos. [0018], [0019] (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/58, 4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/36-4/62, 4/02-4/04, C01G51/00-51/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, Y	J P 2002-184402 A (三井化学株式会社), 200 2.06.28, 請求項1, 4, 【0037】~【0040】, 実 施例 (ファミリーなし)	1-10 2
X Y	J P 2000-128539 A (宇部興産株式会社), 200 0.05.09, 請求項1, 2, 7, 11, 12, 【0028】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-10 2
X Y	J P 08-264183 A (三洋電機株式会社), 1996.1 0.11, 請求項1-5 (ファミリーなし)	1, 3-7 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.05.03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

印

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-124262 A (三星エスディアイ株式会社) , 2002. 04. 26 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 11-317230 A (三星電管株式會社) , 1999. 1 1. 16 & CN 1228620 A & US 637238 5 B1	1-10
A	J P 08-102332 A (株式会社日立製作所) , 1996. 04. 16 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 07-033443 A (セントラル硝子株式会社) , 199 5. 02. 03 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 08-138670 A (株式会社東芝) , 1996. 05. 31, 【0018】 , 【0019】 (ファミリーなし)	7